

01.10.2004

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 18 NOV 2004

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年10月 2日

出願番号
Application Number: 特願2003-344602
[ST. 10/C]: [JP2003-344602]

出願人
Applicant(s): 東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年11月 5日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川

洋

【書類名】 特許願
【整理番号】 P0001831
【提出日】 平成15年10月 2日
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿
【国際特許分類】 C07F 7/14
C07B 47/00

【発明者】
【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社 研究開発本部内
【フリガナ】 サイキ タケアキ
【氏名】 斎木 丈章

【特許出願人】
【識別番号】 000110077
【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内一丁目1番3号
【氏名又は名称】 東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社
【代表者】 齊藤 圭史郎

【代理人】
【識別番号】 100091579
【弁理士】
【氏名又は名称】 久保田 芳譽

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 057222
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 9706408

【書類名】特許請求の範囲

【請求項1】

(A) 一般式: $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}^1) - (\text{R}^2)_a - \text{C}(\text{R}^1) = \text{CH}_2$ (1)(式中、 R^1 は水素原子または1価炭化水素基、 R^2 は2価炭化水素基、 a は0または1を表す。) で表されるジエン系化合物と(B) 一般式: $\text{HSiR}^3_b \text{X}(3-b)$ (2)(式中、 R^3 は1価飽和炭化水素基またはアルコキシ基、 X はハロゲン原子、 b は0から2の整数を表す。) で表されるハイドロジエンハロシランとを、(C) ヒドロシリル化反応触媒と(D) 脂肪族三重結合を有しないエーテル化合物との存在下においてヒドロシリル化反応させることを特徴とする、式: $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}^1) - (\text{R}^2)_a - \text{CH}(\text{R}^1) - \text{CH}_2 - \text{SiR}^3_b \text{X}(3-b)$

(3) または

式: $\text{R}^3_b \text{X}(3-b) \text{Si} - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{R}^1) - (\text{R}^2)_a - \text{CH}(\text{R}^1) - \text{CH}_2 - \text{SiR}^3_b \text{X}(3-b)$ (4)で表されるハロシリル化鎖状炭化水素 (式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 a および b は上記と同様である。) の製造方法。

【請求項2】

エーテル化合物 (D) が一般式:

 $\text{R}^4 - \text{O}(\text{R}^5 - \text{O})_n - \text{R}^4$ (5)、 $\text{HO} - (\text{R}^5 - \text{O})_m - \text{R}^4$ (6)、 $\text{HO} - (\text{R}^5 - \text{O})_{m+1} - \text{H}$ (7)、

【化1】

 $\boxed{\text{---} (\text{R}^6 - \text{O})_{m+1} \text{---}}$ (8)

または

【化2】

 $\boxed{\text{--- R}^7 - \text{O} \text{---}}$ (9)で表わされる化合物 (式中、 R^4 は1価飽和炭化水素基または1価のシリル化飽和炭化水素基、 R^5 は2価飽和炭化水素基またはシリルアルキルオキシアルキレン基、 R^6 は2価炭化水素基またはシリルアルキルオキシアルキレン基、 R^7 は炭素原子数2以上の2価炭化水素基、 n は0以上の整数、 m は1以上の整数を表す。) およびエポキシ化合物からなる群から選択される脂肪族三重結合を有しないエーテル化合物である請求項1記載の製造方法。

【請求項3】

 R^1 が水素原子またはアルキル基であり、 R^2 がアルキレン基である請求項1記載の製造方法。

【請求項4】

 R^3 がアルキル基であり、 X が塩素原子である請求項1記載の製造方法。

【請求項5】

R^4 がアルキル基であり、 R^5 がアルキレン基であり、 R^6 がエチレン基またはプロピレン基であり、 R^7 がエチレン基～ヘキシレン基である請求項 1 記載の製造方法。

【請求項 6】

(A) 一般式： $CH_2 = C(R^1) - (R^2)_a - C(R^1) = CH_2$ (1)

(式中、 R^1 は水素原子または 1 値炭化水素基、 R^2 は 2 値炭化水素基、 a は 0 または 1 を表す。) で表されるジエン系化合物と

(B) 一般式： $HSiR^3_b X (3-b)$ (2)

(式中、 R^3 は 1 値飽和炭化水素基またはアルコキシ基、 X はハロゲン原子、 b は 0 から 2 の整数を表す。) で表されるハイドロジエンハロシランとを、

(C) ヒドロシリル化反応触媒と (D) 脂肪族三重結合を有しないエーテル化合物との存在下においてヒドロシリル化反応させることを特徴とする、ヒドロシリル化反応方法。

【請求項 7】

化合物 (D) が一般式：

$R^4 - O (R^5 - O)_n - R^4$ (5) 、

$HO - (R^5 - O)_m - R^4$ (6) 、

$HO - (R^5 - O)_{m+1} - H$ (7) 、

【化 3】

$\boxed{- (R^6 - O)_{m+1}}$ (8)

または

【化 4】

$\boxed{- R^7 - O}$ (9)

で表わされる化合物 (式中、 R^4 は 1 値飽和炭化水素基または 1 値のシリル化飽和炭化水素基、 R^5 は 2 値飽和炭化水素基またはシリルアルキルオキシアルキレン基、 R^6 は 2 値炭化水素基またはシリルアルキルオキシアルキレン基、 R^7 は炭素原子数 2 以上の 2 値炭化水素基、 n は 0 以上の整数、 m は 1 以上の整数を表す。) およびエポキシ化合物からなる群から選択される脂肪族三重結合を有しないエーテル化合物である請求項 6 記載のヒドロシリル化反応方法。

【請求項 8】

R^1 が水素原子またはアルキル基であり、 R^2 がアルキレン基である請求項 6 記載のヒドロシリル化反応方法。

【請求項 9】

R^3 がアルキル基であり、 X が塩素原子である請求項 6 記載のヒドロシリル化反応方法。

【請求項 10】

R^4 がアルキル基であり、 R^5 がアルキレン基であり、 R^6 がエチレン基またはプロピレン基であり、 R^7 がエチレン基～ヘキシレン基である請求項 6 記載のヒドロシリル化反応方法。

特願2003-344602

ページ： 3/E

出証特2004-3099878

【書類名】明細書

【発明の名称】ハロシリル化鎖状炭化水素の製造方法およびヒドロシリル化反応方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、末端にハロシリル基を有する鎖状炭化水素の製造方法および両末端にビニル基を有するジエン系化合物とハイドロジェンハロシランのヒドロシリル化反応方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ビニル基を有する化合物とケイ素原子結合水素原子を有する化合物を白金系触媒存在下で反応させて両化合物を付加させるヒドロシリル化反応は、オルガノシランやオルガノポリシロキサンの合成や変性、ならびに、有機化合物や有機高分子のシリル化反応に汎用されている。脂肪族不飽和結合を有する炭化水素化合物とハイドロジェンハロシランをヒドロシリル化反応させてハロシリル化された炭化水素化合物を製造する方法も知られており、反応促進、反応制御の為に、酸素、不飽和ケトン、不飽和アルコール、3級アルコール、エン-イン化合物、アセチレンアルコールまたはアセチレンエーテルを共存させることができられている（特開平5-213972、特開平6-234777、特開平8-208838、特開平8-231563、特開平8-291181、特開平9-25281、特開平10-29996参照）。しかし、これらの化合物共存下で両末端にビニル基を有するジエン系化合物とハイドロジェンハロシランをヒドロシリル化反応させても、末端炭素原子がハロシリル化された鎖状炭化水素を収率よく迅速に製造することは困難であり、二重結合の転移によるハロシリル基の位置異性体、すなわち、末端炭素以外の位置でハロシリル化された鎖状炭化水素の副生は不可避であることを本発明者らは見出した。

塩化アリルとトリクロロシランをヒドロシリル化反応させて3-クロロプロピルトリクロロシランを製造する際にホスフィンあるいは3級アミンを共存させる方法（特開平9-157276、特開平9-192494）や、末端にアリル基を有するポリマーとハイドロジェンクロロシラン、ハイドロジェンアルコキシシランなどをヒドロシリル化反応させて末端がシリル化されたポリマーを製造する際にイオウを共存させる方法（特開平11-80167）が知られているが、ホスフィンあるいは3級アミンを共存させる方法は、両末端にビニル基を有するジエン系化合物の末端の炭素原子を選択的にハロシリル化するのに不向きである。イオウを共存させる方法は、イオウ自体が白金系触媒の活性を強く阻害する性質を持つため、添加しすぎるとヒドロシリル化反応が強く阻害されるので、添加量の調整が難しいという問題がある。

末端炭素原子がハロシリル化された鎖状炭化水素は、それ自体、および、これにアルコールを反応させて得られたアルコキシシリル化された鎖状炭化水素が、カップリング剤、表面処理剤、変性シリコーン原料等に使用した場合に、末端以外の位置でシリル化された鎖状炭化水素に比べて性能が高く、特に有用であるので、末端がハロシリル化された鎖状炭化水素を収率よく迅速に製造する方法が必要となる。

【0003】

- 【特許文献1】特開平5-213972号公報
- 【特許文献2】特開平6-234777号公報
- 【特許文献3】特開平8-208838号公報
- 【特許文献4】特開平8-231563号公報
- 【特許文献5】特開平8-291181号公報
- 【特許文献6】特開平9-25281号公報
- 【特許文献7】特開平10-29996号公報
- 【特許文献8】特開平9-157276号公報
- 【特許文献9】特開平9-192494号公報
- 【特許文献10】特開平11-80167号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明者らは、末端炭素原子がハロシリル化された鎖状炭化水素を収率よく迅速に製造する方法、および、シリル基の位置異性体、すなわち、末端炭素原子以外の位置でシリル化された鎖状炭化水素と二重結合の内部転移異性体の副生が抑制されたヒドロシリル化反応を鋭意検討した結果、本発明に到達した。すなわち、本発明の目的は、両末端にビニル基を有するジエン系化合物とハイドロジエンハロシランをヒドロシリル化反応させて末端炭素原子がハロシリル化された鎖状炭化水素を収率よく迅速に製造する方法を提供すること、および、シリル基の位置異性体、すなわち、末端炭素原子以外の位置でシリル化された鎖状炭化水素と二重結合の内部転移異性体の副生が抑制されたヒドロシリル化反応を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明は、[1] (A) 一般式： $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}^1) - (\text{R}^2)_a - \text{C}(\text{R}^1) = \text{CH}_2$ (1)

(式中、 R^1 は水素原子または1価炭化水素基、 R^2 は2価炭化水素基、 a は0または1を表す。) で表されるジエン系化合物と

(B) 一般式： $\text{HSiR}^3_b \text{X}(3-b)$ (2)

(式中、 R^3 は1価飽和炭化水素基またはアルコキシ基、 X はハロゲン原子、 b は0から2の整数を表す。) で表されるハイドロジエンハロシランとを、(C) ヒドロシリル化反応触媒と (D) 脂肪族三重結合を有しないエーテル化合物との存在下においてヒドロシリル化反応させることを特徴とする、

式： $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}^1) - (\text{R}^2)_a - \text{CH}(\text{R}^1) - \text{CH}_2 - \text{SiR}^3_b \text{X}(3-b)$ (3) または

式： $\text{R}^3_b \text{X}(3-b) \text{Si} - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{R}^1) - (\text{R}^2)_a - \text{CH}(\text{R}^1) - \text{CH}_2 - \text{SiR}^3_b \text{X}(3-b)$ (4) で表されるハロシリル化鎖状炭化水素 (式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 a および b は上記と同様である。) の製造方法、

[2] エーテル化合物 (D) が一般式：

$\text{R}^4 - \text{O}(\text{R}^5 - \text{O})_n - \text{R}^4$ (5)、

$\text{HO} - (\text{R}^5 - \text{O})_m - \text{R}^4$ (6)、

$\text{HO} - (\text{R}^5 - \text{O})_{m+1} - \text{H}$ (7)、

【化1】

$\boxed{\text{---} (\text{R}^6\text{-O})_{m+1} \text{---}}$ (8)

または

【化2】

$\boxed{\text{--- R}^7\text{-O ---}}$ (9)

で表わされる化合物 (式中、 R^4 は1価飽和炭化水素基または1価のシリル化飽和炭化水素基、 R^5 は2価飽和炭化水素基またはシリルアルキルオキシアルキレン基、 R^6 は2価

炭化水素基またはシリルアルキルオキシアルキレン基、R⁷は炭素原子数2以上の2価炭化水素基、nは0以上の整数、mは1以上の整数を表す。) およびエポキシ化合物からなる群から選択される脂肪族三重結合を有しないエーテル化合物である前記[1]記載の製造方法。

[3] R¹ が水素原子またはアルキル基であり、R² がアルキレン基である前記[1]請求項1記載の製造方法。

[4] R³ がアルキル基であり、Xが塩素原子である前記[1]記載の製造方法。

[5] R⁴ がアルキル基であり、R⁵ がアルキレン基であり、R⁶がエチレン基またはプロピレン基であり、R⁷がエチレン基～ヘキシレン基である前記[1]記載の製造方法。

[6] (A) 一般式：CH₂ = C (R¹) - (R²)_a - C (R¹) = CH₂ (1)

(式中、R¹ は水素原子または1価炭化水素基、R² は2価炭化水素基、aは0または1を表す。) で表されるジエン化合物と

(B) 一般式：HSiR³_bX(3-b) (2)

(式中、R³ は1価飽和炭化水素基またはアルコキシ基、Xはハロゲン原子またはアルコキシ基、bは0から2の整数を表す。) で表されるハイドロジエンハロシランとを、(C) ヒドロシリル化反応触媒と(D) 脂肪族三重結合を有しないエーテル化合物との存在下においてヒドロシリル化反応させることを特徴とする、ヒドロシリル化反応方法

[7] 化合物(D)が一般式：

R⁴ - O (R⁵ - O)_n - R⁴ (5)、

HO - (R⁵ - O)_m - R⁴ (6)、

HO - (R⁵ - O)_{m+1} - H (7)、

【化3】

□ (R⁶-O)_{m+1} (8)

または

【化4】

□ R⁷-O □ (9)

で表わされる化合物 (式中、R⁴ は1価飽和炭化水素基または1価のシリル化飽和炭化水素基、R⁵ は2価飽和炭化水素基またはシリルアルキルオキシアルキレン基、R⁶ は2価炭化水素基またはシリルアルキルオキシアルキレン基、R⁷ は炭素原子数2以上の2価炭化水素基、nは0以上の整数、mは1以上の整数を表す。) およびエポキシ化合物からなる群から選択される脂肪族三重結合を有しないエーテル化合物である前記[6]記載のヒドロシリル化反応方法。

[8] R¹ が水素原子またはアルキル基であり、R² がアルキレン基である前記[6]記載のヒドロシリル化反応方法。

[9] R³ がアルキル基であり、Xが塩素原子である前記[6]記載のヒドロシリル化反応方法。

[10] R⁴ がアルキル基であり、R⁵ がアルキレン基であり、R⁶ がエチレン基またはプロ

ロピレン基であり、R⁷ がエチレン基～ヘキシレン基であるである前記[6]記載のヒドロシリル化反応方法。に関する。

【発明の効果】

【0006】

本発明の製造方法によれば、両末端にビニル基を有するジエン系化合物とハイドロジェンハロシランを原料として末端炭素原子がシリル化された鎖状炭化水素を収率よく迅速に製造することができる。本発明のヒドロシリル化反応方法によれば、両末端にビニル基を有するジエン系化合物とハイドロジェンハロシランをヒドロシリル化反応させる際に、シリル基の位置異性体、すなわち、末端炭素原子以外の位置でシリル化された鎖状炭化水素、および、ビニル基がアリーレン基に直接結合していないジエン系化合物を使用した場合に生成する二重結合の内部転移異性体の副生が抑制される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0007】

まず、本発明の製造方法における原料について説明する。

(A) 一般式: CH₂ = C (R¹) - (R²)_a - C (R¹) = CH₂ (1)

で表されるジエン系化合物は、末端炭素原子がハロシリル化された鎖状炭化水素の主原料である。式(1)中のR¹は水素原子または1価飽和炭化水素基である。1価飽和炭化水素基としては、アルキル基、ついでアリール基が好ましい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ヘキシル基、オクチル基が例示される。アリール基としてフェニル基が例示される。分子中のR¹はこれら水素原子と1価炭化水素基の組み合わせ、あるいは、異なる1価炭化水素基の組み合わせでもよい。R²は2価炭化水素基であり、存在しなくてもよい。2価炭化水素基は2価飽和炭化水素基が好ましく、アルキレン基、アリーレン基、アルキレン・アリーレン・アルキレン基が例示される。2価炭化水素基はアルケニレン基であってもよい。アルキレン基としてはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基が例示される。アリーレン基としてはフェニレン基が例示され、アルキレン・アリーレン・アルキレン基としてメチレンフェニーレンメチレン基が例示される。アルケニレン基としてはビニレン基、メチレンビニレンメチレン基が例示される。aは0または1を表す。ジエン系化合物(A)は、aが0であるもの、および、アルキレン基が好ましく、その炭素原子数は0～14が好ましく、0～6がより好ましく。ジエン系化合物(A)の具体例として1,3-ブタジエン、イソブレン、1,4-ペンタジエン、1,5-ヘキサジエン、1,6-ヘプタジエン、1,7-オクタジエン、1,7-ノナジエン、1,9-デカジエン、1,17-オクタデカジエンがある。

【0008】

(B) 一般式: HSiR³_bX(3-b) (2) で表されるハイドロジェンハロシランはそのケイ素原子結合水素原子と-SiR³_bX(3-b)が、ジエン系化合物(A)の片末端のビニル基に付加して、片末端の炭素原子にSiR³_bX(3-b)が結合した鎖状炭化水素になる。あるいは、両末端のビニル基に付加して、両末端の炭素原子に-SiR³_bX(3-b)が結合した鎖状炭化水素になる。

式(2)中のR³は1価飽和炭化水素基またはアルコキシ基であり、1価飽和炭化水素基としてアルキル基、シクロアルキル基、アリール基が例示される。アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、t-ブチル基、ヘキシル基が例示される。1価飽和炭化水素基は置換されていてもよく、ハロゲン化飽和炭化水素基として3,3,3-トリフロロプロピル基のようなフッ化アルキル基が例示される。アリール基としてフェニル基が例示される。アルコキシ基としてメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基が例示される。1価飽和炭化水素基とアルコキシ基が同一ケイ素原子に結合したシランや、異なる1価飽和炭化水素基が同一ケイ素原子に結合したシランであってもよい。Xはハロゲン原子であり、塩素原子が好ましく、上式中bは0から2の整数を表す。ハイドロジェンハロシラン(B)の具体例としてハイドロジェントリクロロシラン、ハイドロジェンメチルジクロロシラン、ハイドロジェンジメチルクロロシラン、ハイドロジェンエチルジクロロシラン、ハイ

ドロジェンフェニルジクロロシラン、ハイドロジェンメトキシジクロロシラン、ハイドロジェンメチルメトキシクロロシランがある。

【0009】

ハイドロジェンハロシラン（B）の仕込量は、ジエン系化合物（A）の片末端のビニル基への付加を目的とするときは、ジエン系化合物（A）1モル当たり0.1～1.2モルが好ましく、0.5～1.0モルがより好ましい。これは、上記範囲下限未満であると、ジエン系化合物（A）が過剰となって非効率であり、上記範囲上限を超えると、ジエン系化合物（A）の両末端のビニル基への付加物の生成が多くなり、収率が低下するからである。ジエン系化合物（A）の両末端のビニル基への付加を目的とするときは、ジエン系化合物（A）1モル当たり0.5～2.2モルが好ましく、1.2～2.0モルがより好ましい。これは、上記範囲下限未満であるとジエン系化合物（A）が過剰となって非効率であり、上記範囲上限を超えるとハイドロジェンハロシラン（B）が過剰となって非効率であり、収率が低下するからである。

【0010】

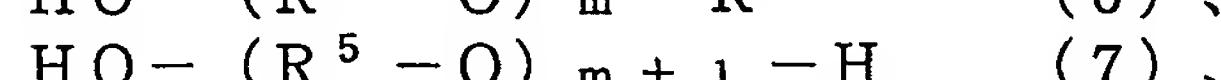
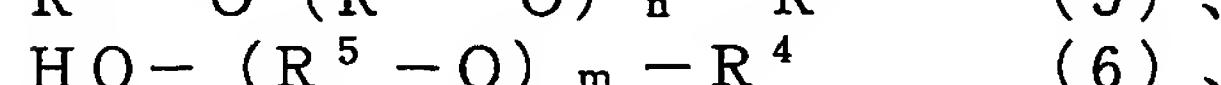
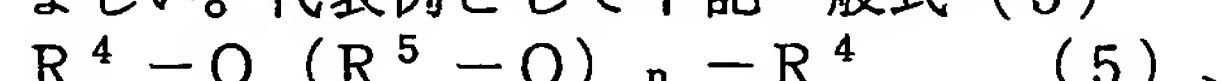
ヒドロシリル化反応触媒（C）は、ハイドロジェンハロシラン（B）がジエン系化合物（A）の末端のビニル基へ付加する反応の触媒である。具体例として、0価白金のジオレフイン錯体、0価白金のアセチルアセトン錯体、0価白金のアルキルアセトアセテート錯体、0価白金の1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体、塩化白金酸の1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体、2価白金のオレフイン錯体ハロゲン化物、塩化白金酸、炭素担持微粉末白金、シリカ担持微粉末白金等がある。これら触媒は2種以上を組み合わせて使用しても差し支えない。

【0011】

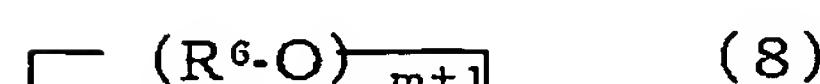
ヒドロシリル化反応触媒（C）の仕込量は、ヒドロシリル化反応を促進する量であれば特に制限されないが、好ましくはジエン系化合物（A）の0.000001～1モル%であり、より好ましくは0.0004～0.01モル%である。これは、上記範囲下限未満であるとヒドロシリル化反応が遅く非効率であり、一方上記範囲上限を超えると、不経済になるからである。

【0012】

(D) 脂肪族三重結合を有しないエーテル化合物は、ハイドロジェンハロシラン（B）がジエン系化合物（A）の末端ビニル基の末端炭素原子へ優先的に付加する作用をする。(D) 脂肪族三重結合を有しないエーテル化合物は、脂肪族不飽和結合を有しないものが好ましい。代表例として下記一般式(5)～(9)



【化5】



または

【化6】

R⁷-O

(9)

で表わされる化合物（式中、R⁴は1価飽和炭化水素基または1価のシリル化飽和炭化水素基、R⁵は2価飽和炭化水素基またはシリルアルキルオキシアルキレン基、R⁶は2価炭化水素基またはシリルアルキルオキシアルキレン基、R⁷は炭素原子数2以上の2価炭化水素基、nは0以上の整数、mは1以上の整数を表す。）およびエポキシ化合物からなる群から選択される。

【0013】

R⁴のうち1価飽和炭化水素基として、アルキル基、アリール基、アラルキル基が例示されるが、アルキル基が好ましい。R⁴のうちアルキル基としては、エチル基、プロピル基、ブチル基、シクロヘキシル基が例示される。R⁴のうちアリール基としては、フェニル基、トリル基が例示される。R⁴のうちアラルキル基としては、ベンジル基、フェネチル基が例示される。R⁴のうち1価のシリル化飽和炭化水素基はシリルアルキル基が好ましく、トリメトキシシリルエチル基、トリエトキシシリルエチル基、トリメトキシシリルプロピル基、トリエトキシシリルプロピル基、メチルジメトキシシリルエチル基、メチルジエトキシシリルエチル基、トリメチルシリルエチル基のようなアルコキシリルアルキル基、アルキルアルコキシリルアルキル基、アルキルシリルアルキル基が例示される。同一分子中のR⁴が、異なる1価飽和炭化水素基であってもよく、1価飽和炭化水素基とシリルアルキル基であってもよい。

R⁵は2価飽和炭化水素基またはシリルアルキルオキシアルキレン基であり、2価飽和炭化水素基としてアルキレン基、アリーレン基が例示されるが、アルキレン基が好ましい。R⁵のうちアルキレン基としてエチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基が例示される。R⁵のうちアリーレン基としてフェニレン基が例示される。R⁵のうちシリルアルキルオキシアルキレン基としてトリメトキシシリルアルキルオキシエチレン基が例示される。同一分子中のR⁵が、異なる2価飽和炭化水素基であってもよい。

【0014】

R⁶は2価飽和炭化水素基またはシリルアルキルオキシアルキレン基であり、2価飽和炭化水素基としてアルキレン基、アリーレン基が例示され、好ましくはアルキレン基である。R⁶のうちアルキレン基としてメチレン基、エチレン基、ブチレン基、ペンチレン基が例示される。R⁶のうちアリーレン基としてフェニレン基、ベンジレン基が例示される。R⁶のうちシリルアルキルオキシアルキレン基としてトリメトキシシリルプロピルオキシエチレン基が例示される。同一分子中のR⁶が異なる基であってもよい。

R⁷は炭素原子数2以上の2価炭化水素基であり、2価炭化水素基としてアルキレン基、アリーレン基、アルキレン・アリーレン・アルキレン基が例示される。

nは0以上の整数であり、mは1以上の整数であるが、nは好ましくは0～20であり、mは好ましくは1～20である。

【0015】

エーテル化合物(D)は常温～反応温度で液状であるか、後述する溶剤に溶解可能な固形状物であることが好ましい。このようなエーテル化合物(D)として、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジフェニルエーテル、ジベンジルエーテル、ビス(トリメトキシシリルプロピル)エーテル、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、ジヒドロベンゾフラン(クマラン)、1,4-ジオキサン、 α , ω -ビスエトキシポリエチレングリコール、 α -エトキシポリエチレングリコール、 α , ω -ビス(トリメチルシリル)ポリエチレングリコール、ポリエチ

ングリコール、 α, ω -ビス（メチルジメトキシシリルプロピル）ポリエチレングリコール、 α, ω -ビス（メチルジメトキシシリルエチル）ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、1, 2-エポキシシクロヘキサン、グリシジルアルコール、3-グリシドキプロピルトリメトキシシランおよびこれらの2種以上の混合物が例示される。

【0016】

エーテル化合物（D）の配合量は、ジエン系化合物（A）成分に対して好ましくは0.01～1000モル%となる量であり、より好ましくは0.5～20モル%となる量である。これは、上記範囲下限未満であると異性体生成抑制効果が不十分であり、上記範囲上限を超えると釜効率が悪くなるからである。

【0017】

続いて、本発明の製造方法の製造条件などについて説明する。

式： $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}^1) - (\text{R}^2)_a - \text{CH}(\text{R}^1) - \text{CH}_2 - \text{SiR}^3_b \text{X}(3-b)$ (3) または

式： $\text{R}^3_b \text{X}(3-b) \text{Si} - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{R}^1) - (\text{R}^2)_a - \text{CH}(\text{R}^1) - \text{CH}_2 - \text{SiR}^3_b \text{X}(3-b)$ (4) で表されるハロシリル化鎖状炭化水素（式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 a および b は上記と同様である。）は、（1）上記（A）～（D）を均一に混合し、不活性ガス雰囲気下に-50～200°C、好ましくは0～150°Cの温度範囲で反応を行う、（2）上記（A）、（B）、（D）を均一に混合し、不活性ガス雰囲気下に-50～200°C、好ましくは0～150°Cの温度範囲で、上記（C）を投入して反応を行う、（3）上記（A）、（C）、（D）を均一に混合し、不活性ガス雰囲気下に-50～200°C、好ましくは0～150°Cの温度範囲で、上記（B）を滴下または分割投入して反応を行う、あるいは、（4）上記（B）、（C）、（D）を均一に混合し、不活性ガス雰囲気下に-50～200°C、好ましくは0～150°Cの温度範囲で、上記（A）を滴下または分割投入して反応を行うことにより製造することができる。反応時間は、反応温度やヒドロシリル化反応触媒の活性、濃度等により違ってくるので一律に規定できないが、室温近辺で反応させるときは好ましくは12時間～7日間、より好ましくは1日～3日間であり、70～150°Cで反応させるときは好ましくは5時間～1分間、より好ましくは3時間～10分間である。しかし、上記（A）、（B）、（D）の混合物を連続的に加熱下で白金担持触媒に接触させて反応させるときは、1分間～1秒間でもよい。不活性ガスは窒素ガスが経済的に好ましい。

【0018】

本発明の製造方法では、ヒドロシリル化反応を溶媒中で行うこともできる。溶媒はヒドロシリル化反応を阻害しなければ特に限定されないが、ジエン系化合物（A）、ハイドロジエンハロシラン（B）およびエーテル化合物（D）の溶解性の高い溶媒を選択することが好ましい。好ましい溶媒としてトルエン、キシレン、ベンゼンなどの芳香族系溶媒が例示される。

【0019】

ヒドロシリル化反応終了後、必要により減圧下で加熱して未反応の原料を留去することにより、または、生成物を蒸留することにより、目的生成物である末端炭素原子がハロシリル化した鎖状炭化水素を得ることができる。

【実施例】

【0020】

本発明を実施例により説明する。

実施例と比較例中のハロシリル化炭化水素の分析は、熱伝導率型検出器を使用したガスクロマトグラフ分析を用い、NMR分析により同定された標準試料との比較で行った。ハイドロジエンハロシラン反応率は、ハイドロジエンハロシランの仕込み量に対する、反応に使用された量の割合を、ガスクロマトグラフ分析により計算した値である。

ポリエチレングリコール#400は、平均分子量380～420、平均重合度8～14のポリエチレングリコールである。

【0021】

[実施例1～実施例7]

窒素ガス置換したガラス製反応容器に、1, 5-ヘキサジエン2.05g (0.0250モル)、1, 5-ヘキサジエンに対してエーテル性酸素原子で5.6モル%に相当する量のエーテル化合物、塩化白金酸のイソプロピルアルコール溶液 (白金濃度3.6重量%) 0.0050g を投入して均一に混合した後、ハイドロジェントリクロロシラン1.70g (0.0125モル) を添加して均一に混合した。反応容器を窒素ガスでシールし蓋をして室温 (20±5°C) で24時間静置後、内容物をガスクロマトグラフにより分析した。5-ヘキセニルトリクロロシランと4-ヘキセニルトリクロロシランと1-メチル-4-ペンテニルトリクロロシランの生成重量比を表1に示した。

【0022】

[比較例1]

窒素ガス置換したガラス製反応容器に、1, 5-ヘキサジエン2.05g (0.0250モル)、塩化白金酸のイソプロピルアルコール溶液 (白金濃度3.6重量%) 0.0050g を投入して均一に混合した後、ハイドロジェントリクロロシラン1.70g (0.0125モル) を添加して均一に混合した。反応容器を窒素ガスでシールし蓋をして室温 (20±5°C) で24時間静置後、内容物をガスクロマトグラフにより分析した。5-ヘキセニルトリクロロシランと4-ヘキセニルトリクロロシランと1-メチル-4-ペンテニルトリクロロシランの生成重量比を表1に示した。

【0023】

【表1】

	エーテル化合物	5-ヘキセニルトリクロロシラン / 4-ヘキセニルトリクロロシラン / 1-メチル-4-ペンテニルトリクロロシラン	ハイドロジェントリクロロシラン 反応率(%)
比較例1	なし	54.2 / 33.8 / 12.0	31.3
実施例1	ポリエチレングリコール400	90.1 / 9.9 / 0	>99
実施例2	テトラヒドロフラン	91.1 / 8.9 / 0	71.3
実施例3	ジエチレングリコルジメチルエーテル	88.9 / 10.9 / 0.2	>99
実施例4	ジエチレングリコルジブチルエーテル	89.6 / 10.1 / 0.3	>99
実施例5	1,4-ジオキサン	86.5 / 10.7 / 2.8	82.2
実施例6	ジ(n-ブチル)エーテル	83.1 / 9.9 / 7.1	>99
実施例7	ジエチルエーテル	84.5 / 10.3 / 5.2	>99

【0024】

[実施例8]

窒素ガス置換したガラス製反応容器に、トルエン5.0gと1, 3-ブタジエン0.54g (0.010モル) を投入して溶解させた。次にポリエチレングリコール#400

0.020 g (1, 3-ブタジエンに対してエーテル性酸素原子で4.5モル%に相当する量である) と塩化白金酸のイソプロピルアルコール溶液 (白金濃度3.6重量%) 0.020 g を投入して均一に混合した後、ハイドロジェントリクロロシラン 0.68 g (0.0050モル) を投入して均一に混合した。反応容器を窒素ガスでシールし蓋をして室温 (20±5℃) で72時間静置後、内容物をガスクロマトグラフにより分析した。3-ブテニルトリクロロシランと2-ブテニルトリクロロシランの生成重量比を表2に示した。

【0025】

[実施例9]

窒素ガス置換したガラス製反応容器に、テトラヒドロフラン 5.0 g と 1, 3-ブタジエン 0.54 g (0.01モル) を投入して溶解させた。次に塩化白金酸のイソプロピルアルコール溶液 (白金濃度3.6重量%) 0.020 g を投入して均一に混合した後、ハイドロジェントリクロロシラン 0.68 g (0.0050モル) を添加して均一に混合した。反応容器を窒素ガスでシールし蓋をして室温 (20±5℃) で72時間静置後、内容物をガスクロマトグラフにより分析した。3-ブテニルトリクロロシランと2-ブテニルトリクロロシランの生成重量比を表2に示した。

【0026】

[比較例2]

窒素ガス置換したガラス製反応容器に、トルエン 5.0 g を 1, 3-ブタジエン 0.54 g (0.010モル) を投入して溶解させた。次に塩化白金酸のイソプロピルアルコール溶液 (白金濃度3.6重量%) 0.02 g をとり、均一に混合した後、ハイドロジェントリクロロシラン 0.68 g (0.005モル) を添加し、均一に混合した。反応容器を窒素ガスでシールし蓋をして室温 (20±5℃) で72時間静置後、内容物をガスクロマトグラフを用いて分析した。3-ブテニルトリクロロシランと2-ブテニルトリクロロシランの生成重量比を表2に示した。

【0027】

【表2】

	エーテル化合物	3-ブテニルトリクロロシラン /	ハイドロジェントリク
		2-ブテニルトリクロロシラン	ロロシラン反応率 (%)
比較例2	なし	生成物なし	0
実施例8	ポリエチレングリコール400	69.6 / 30.4	60.0
実施例9	テトラヒドロフラン	58.6 / 41.4	>99

【0028】

[実施例10]

窒素ガス置換したガラス製反応容器に、1, 9-デカジエン 3.45 g (0.0250モル) 、1, 9-デカジエンに対してエーテル性酸素原子で5.6モル%に相当する量のポリエチレングリコール400、塩化白金酸のイソプロピルアルコール溶液 (白金濃度3.6重量%) 0.0050 g を投入して均一に混合した後、ハイドロジェントリクロロシラ

ン 1.70 g (0.0125モル) を添加して均一に混合した。反応容器を窒素ガスでシールし蓋をして室温 (20±5°C) で24時間静置後、内容物をガスクロマトグラフにより分析した。9-デセニルトリクロロシランと8-デセニルトリクロロシランの生成重量比を表3に示した。

【0029】

[比較例3]

窒素ガス置換したガラス製反応容器に、1, 9-デカジエン3.45 g (0.0250モル) と塩化白金酸のイソプロピルアルコール溶液 (白金濃度3.6重量%) 0.0050 g を投入して均一に混合した後、ハイドロジェントリクロロシラン1.70 g (0.0125モル) を添加して均一に混合した。反応容器を窒素ガスでシールし蓋をして室温 (20±5°C) で24時間静置後、内容物をガスクロマトグラフにより分析した。9-デセニルトリクロロシランと8-デセニルトリクロロシランの生成重量比を表3に示した。

【0030】

【表3】

	エーテル化合物	9-デセニルトリクロロシラン /	ハイドロジェントリクロロシ
		8-デセニルトリクロロシラン	ラン反応率(%)
比較例3	なし	88.8 / 11.2	>99
実施例10	ポリエチレングリコール400	91.0 / 9.0	>99

【0031】

[実施例11]

窒素ガス置換したガラス製反応容器に、1, 5-ヘキサジエン2.05 g (0.0250モル) 、1, 5-ヘキサジエンに対してエーテル性酸素原子で5.6モル%に相当する量のポリエチレングリコール400、塩化白金酸のイソプロピルアルコール溶液 (白金濃度3.6重量%) 0.0050 g を投入して均一に混合した後、ハイドロジェンメチルジクロロシラン1.44 g (0.0125モル) を添加して均一に混合した。反応容器を窒素ガスでシールし蓋をして室温 (20±5°C) で24時間静置後、内容物をガスクロマトグラフにより分析した。5-ヘキセニルメチルジクロロシランと4-ヘキセニルメチルジクロロシランと1-メチル-4-ペンテニルメチルジクロロシランの生成重量比を表4に示した。

【0032】

[比較例4]

窒素ガス置換したガラス製反応容器に、1, 5-ヘキサジエン2.05 g (0.0250モル) 、塩化白金酸のイソプロピルアルコール溶液 (白金濃度3.6wt%) 0.0050 g をとり、均一に混合した後、メチルジクロロシラン1.44 g (0.0125モル) を添加し、均一に混合した。反応容器を窒素ガスでシールし蓋をして室温 (20±5°C) で24時間静置後、内容物をガスクロマトグラフにより分析した。5-ヘキセニルメチルジクロロシランと4-ヘキセニルメチルジクロロシランと1-メチル-4-ペンテニルメチルジクロロシランの生成重量比を表4に示した。

【表4】

	エーテル化合物	5-ヘキセニルメチルジクロロシラン / 4-ヘキセニルメチルジクロロシラン / 1-メチル-4-ヘンテニルメチルジクロロシラン	ハイドロジエンメチルジクロロシラン反応率 (%)
比較例4	なし	81.0 / 18.0 / 1.0	>99
実施例11	ポリエチレンクリコール400	91.5 / 7.8 / 0.7	>99

【0033】

[実施例12～実施例15]

還流冷却器、窒素ガス導入管を備えた200ml4ツロフラスコに、1, 5-ヘキサジエン41.0g(0.50モル)、1, 5-ヘキサジエンに対してエーテル性酸素として5.6モル%に相当する量のエーテル化合物、塩化白金酸のイソプロピルアルコール溶液(白金濃度3.6重量%)0.18gを投入して均一に混合後50℃に加熱し、ハイドロジエントリクロロシラン135.5g(1.00モル)を滴下した。滴下終了後120℃で1時間熟成し、冷却した。内容物をガスクロマトグラフにより分析した。1, 6-ビス(トリクロロシリル)ヘキサンと1, 5-ビス(トリクロロシリル)ヘキサンと2, 5-ビス(トリクロロシリル)ヘキサンの生成重量比を表5に示した。

【0034】

[比較例5]

還流冷却器、窒素ガス導入管を備えた200ml4ツロフラスコに、1, 5-ヘキサジエン41.0g(0.50モル)、塩化白金酸のイソプロピルアルコール溶液(白金濃度3.6重量wt%)0.18gを投入して均一に混合後50℃に加熱し、ハイドロジエントリクロロシラン135.5g(1.00モル)を滴下した。滴下終了後120℃で1時間熟成し、冷却した。内容物をガスクロマトグラフにより用いて分析した。1, 6-ビス(トリクロロシリル)ヘキサンと1, 5-ビス(トリクロロシリル)ヘキサンと2, 5-ビス(トリクロロシリル)ヘキサンの生成重量比を表5に示した。

【0035】

【表5】

	エーテル化合物	1,6-ビス(トリクロロシリル)ヘキサン / 1,5-ビス(トリクロロシリル)ヘキサン / 2,5-ビス(トリクロロシリル)ヘキサン	ハイドロジエン トリクロロシラン 反応率(%)
比較例 5	なし	87.9 / 7.6 / 4.5	88.4
実施例 12	ポリエチレンギリコール 400	99.7 / 0.3 / 0	>99
実施例 13	テトラヒドロフラン	97.9 / 1.8 / 0.3	>99
実施例 14	ジエチレンギリコールジプロピルエーテル	98.4 / 1.5 / 0.1	>99
実施例 15	3-グリシトキシプロピルトリメキシラン	99.5 / 0.5 / 0	>99

【0036】

[実施例 16]

還流冷却器、窒素ガス導入管を備えた200ml 4ツロフラスコに、イソブレン12.6 g (0.185モル)、イソブレンに対してエーテル性酸素として5.6モル%に相当する量のポリエチレンギリコール400、塩化白金酸のイソプロピルアルコール溶液(白金濃度3.6重量wt%) 0.060 g を投入して均一に混合後30℃に加熱し、ハイドロジエントリクロロシラン50.2 g (0.370モル) を滴下した。滴下終了後80℃で1時間熟成し、冷却した。内容物をガスクロマトグラフにより用いて分析した。1,4-ビス(トリクロロシリル)-2-メチルブタンと1,3-ビス(トリクロロシリル)-3-メチルブタンの生成重量比を表-1に示した。

【0037】

[比較例 6]

還流冷却器、窒素ガス導入管を備えた200ml 4ツロフラスコに、イソブレン12.6 g (0.185モル)、塩化白金酸のイソプロピルアルコール溶液(白金濃度3.6重量%) 0.060 g を投入して均一に混合後、30℃に加熱し、ハイドロジエントリクロロシラン50.2 g (0.370モル) を滴下した。滴下終了後80℃で1時間熟成し、冷却した。内容物をガスクロマトグラフにより用いて分析した。1,4-ビス(トリクロロシリル)-2-メチルブタンと1,3-ビス(トリクロロシリル)-3-メチルブタンの生成重量比を表6に示した。

【0038】

【表6】

	エーテル化合物	1,4-ビス(トリクロロシリル)-2-メチルブタン /1,3-ビス(トリクロロシリル)-3-メチルブタン	ハイドロシリエントリクロロシラン 反応率(%)
比較例6	なし	99.5 / 0.5	43.9
実施例16	ポリエチレンクリョール 400	99.8 / 0.2	93.8

【書類名】要約書

【要約】

【課題】両末端ビニル基のジエン系化合物とハイドロジェンハロシランをヒドロシリル化反応させて末端ハロシリル化鎖状炭化水素を収率よく迅速に製造する方法、および、末端以外の位置でシリル化された鎖状炭化水素と二重結合の内部転移異性体の副生が抑制されたヒドロシリル化反応を提供する。

【解決手段】両末端にビニル基を有するジエン系化合物とハイドロジェンハロシランを脂肪族三重結合を有しないエーテル化合物存在下でヒドロシリル化反応させる。

【選択図】なし

特願 2003-344602

出願人履歴情報

識別番号

[000110077]

1. 変更年月日

1996年10月14日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都千代田区丸の内一丁目1番3号

氏 名

東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社

BEST AVAILABLE COPY